

B1

Porous polyolefin hollow fiber with bactericidal properties. Patent first discusses a test to determine whether a substance is bactericidal. The product that they will test is placed on top of a agar (?) plate containing a type of bacterium (we cannot determine the type). Temp 37 C for 24 hours. Observe growth of bacteria around the fiber to evaluate the efficiency of bactericidal activity. Circle symbol indicates zone of inhibition, triangle symbol indicates no zone of inhibition. Example 1 gives recipe for coating the hollow fiber and the procedure for including silver into the coating layer. They do not discuss the pore size of the membrane that are treated. They often mention that the water insoluble silver containing porous fiber so produced has a long lifetime for killing bacteria.

* apparently the porous coating over the hollow fiber membrane contains acid groups (carboxylic) which is then treated with silver ions from AgNO_3 (in essence an ion exchange coating). The silver ions are then reduced to metallic silver and this material shows the claimed antimicrobial activity.

This differs from our approach in that they are coating their membrane material with an ion exchange polymer, binding ionic silver to it and then reducing the silver to form metallic silver. This would not produce a silver coating through the pores of the membrane. Furthermore we are reducing silver directly through our membrane using our electroless process. This method is a coating method rather than a surface treatment method.

②公開特許公報 (A) 昭61-8104

③Int.Cl.

B 01 D	13/00
A 61 M	1/16
B 01 D	13/04
D 06 M	11/00
	15/31
/ D 01 F	6/38

識別記号

府内整理番号

④公開 昭和61年(1986)1月14日

B-8014-4D
6575-4C
F-8314-4D
8521-4L
6768-4L
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑤発明の名称 段階性多孔質ポリオレフィン中空糸

⑥特願 昭59-130557

⑦出願 昭59(1984)6月25日

⑧発明者 平岡 三郎

名古屋市東区大幸町610 三菱レイヨン株式会社内

⑨発明者 永井 昭一

名古屋市東区大幸町610 三菱レイヨン株式会社内

⑩発明者 千賀 尤雄

名古屋市東区大幸町610 三菱レイヨン株式会社内

⑪出願人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑫代理人 弁理士 吉沢 敏夫

明　　細　　書

1 発明の名称

段階性多孔質ポリオレフィン中空糸

2 特許請求の範囲

数小空孔が中空糸内壁面より外壁面へ相互につながり、横層構造を有する多孔質ポリオレフィン中空糸の横層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が固定されていることを特徴とする段階性多孔質ポリオレフィン中空糸。

3 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は段階性に優れた多孔質ポリオレフィン中空糸に関する。

〔背景技術〕

従来より医療用、医薬品用、食品工業用、精密工業用理化学実験用などの分野において用いられる純水製造装置として多種多様の装置が提案されている。

即ち、コロイド状物質や細菌網を有しない

純水製造装置、更には発熱性物質を含有しない純水製造装置、放射性物質を含有しない純水製造装置などがある。例えば医療用分野における無菌水製造装置としては蒸留法による装置、煮沸洗浄装置、紫外線殺菌装置などがあるが、エネルギー費、設備費が高く、装置が不充分なものがあり、又コロイド状物質や細菌網は除去できるが、発熱性物質(ペイロジエン)は除去できないなどの欠点を有する装置もある。

一方、最近かかる欠点を解決する為、逆浸透装置が採用され始めているが、逆浸透装置は高圧を要し、そのため設備費もエネルギーコストも高くなるという問題点を有している。

このような観点から不出願人は従来装置の欠点を解決し、設備費、エネルギー費が安く、しかも構造が簡単で故障が少なく、且つ信頼性の高い精密逆浸透装置に適した多孔質中空糸として数小空孔が中空糸内壁面より外壁面へ相互につながり、横層構造を有する多孔質ポリオレフィン中空糸を提案した。しかし、孔質ポリオレ

フイン中空糸は細胞の通過を阻止するが、それが目体吸着性を有していないため、この中空糸を用いたモジュールは、内部に戸通されない細胞が徐々に蓄積・増殖する傾れがあり、安全衛生面から好ましくなく、吸着性に優れた孔質ポリオレフィン中空糸の開発が強く要望されていた。

〔発明の目的〕

本発明の目的は安全、衛生性に優れた吸着性多孔質ポリオレフィン中空糸を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明は微少空孔が中空糸内壁面より外壁面へ相互につながり、膜層構造を有する多孔質ポリオレフィン中空糸の膜層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が固定されていることを特徴とする吸着性多孔質ポリオレフィン中空糸に関する。ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリナトリウムオロエチレン等を用いることが

でき。ポリオレフィンとしてポリエチレンを例にとると微少空孔が中空糸内壁面より外壁面へ相互につながり膜層構造を有する多孔質ポリエチレン中空糸は例えば先に特願昭55-116265等により得ることができる。

この多孔質ポリエチレン中空糸の膜層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜を固定する恒久吸着性多孔質ポリエチレン中空糸を得る方法としては、例えば水不溶性の銀性基含有のアクリロニトリル系ポリマーを含有する有機溶剤溶液を多孔質ポリエチレン中空糸に含有させた後、該ポリマーの凝固剤である水中に浸漬し、急速恒温水浴槽処理を行なうことにより、水不溶性のアクリロニトリル系多孔質膜を形成させ、多孔質ポリエチレン中空糸の膜層構造表面に強固に固定させることができる。

引き続き、この水不溶性の銀性基含有のアクリロニトリル系多孔質膜が固定されてなる多孔質ポリエチレン中空糸を硝酸銀を含有する水溶液

に浸漬処理することによりアクリロニトリル系多孔質膜中の銀性基に銀イオンが吸着した多孔質ポリエチレン中空糸が得られる。

更に、この銀錯を還元剤水素氣で処理することにより金属銀が生成し、多孔質ポリエチレン中空糸の膜層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子膜が固定されてなる中空糸が得られる。

尚、銀は優れた吸着性を示し、適當な方法を用いれば銀はその重量の約1000万倍の水を浄化することが可能であり、銀容器の中に水を入れると水は無菌状態になることが知られている。

従つて多孔質ポリオレフィン中空糸の膜層構造表面に銀が直く小量固定されれば銀製品の場合と同様に優れた吸着性を示すことになる。

本発明の吸着性多孔質ポリオレフィン中空糸は多孔質中空糸を用いた一般的な既知のモジュールの製法をそのまま応用することにより、モジュールにすることができる、このモジュールは

多孔質中空糸の外壁面より内壁面に又は内壁面より外壁面に向つて液体又は気体が戸通されるものであれば、いづれの形態のモジュールでもよい。

本発明の吸着性多孔質ポリオレフィン中空糸はコロイド状物質、細菌類、ならびに発黴性物質の除去が可能であると共に、該中空糸を用いたモジュールはその表面に戸通されずに複数の細胞層が直に吸着されて、常に安全、衛生性が保たれていると共に従来装置に比べ、設備費、エネルギー費が安く、構造が簡単で故障が少なく、衛生性の高い精密戸通を可能にするものである。

〔実施例〕

以下本発明を実施例によつて説明するが、吸着性の測定は次の方法で行なつた。

〔吸着性の測定〕

供試試料を丸いブドウ状球面を被覆した毎天培地上に載せ、37°Cで24時間の培養を行ない、試料周辺のブドウ状球面の生菌の有無に

より、殺菌効果を判定する。

(判定)

- ：試料周辺での細菌の生育が認められず、
ハローが発生する。
- △：試料周辺には細菌の生育が認められず、
ハローが発生しない。
- ×：試料周辺に細菌の生育が認められる。

実施例1

アクリロニトリル 9.5 容量%，酢酸ビニル 7 容量%，スルホン酸基 5.0 m. mol/kg. ポリマーからなるアクリロニトリル系共重合体 9.5 容量% をジメチルホルムアミド 9.5 容量% で溶解し、25°C の溶媒中に多孔質ポリエチレン中空糸を H.P.T (商品名、三菱レイヨン (株) 製) を浸漬した後、脱水し、中空糸に対する溶媒の付着量を 220 g/m² とし、引張き 6.0 t の熱水中に浸漬してアクリロニトリル系重合体の急速表面処理による多孔質化と脱溶剤処理を行なつた後、充分水洗し、中空糸の多層構造表面にアクリロニトリル系多孔質膜が形成されてなる多孔質ポ

リエチレン中空糸を引張き、この中空糸を研磨機 1 容量% を有する 25°C の水浴槽中に浸漬してアクリロニトリル系多孔質中の酸性基に銀イオンを結合させた後、取出し海水ヒドロシン 1 容量% を有する 25°C の水浴槽中に浸漬して還元処理した後、水洗して 60°C の熱風乾燥機を用いて乾燥し、多孔質ポリエチレン中空糸の多層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が形成されてなる中空糸を得た。引張き中空糸 100 本をロ一字型に束ね中空糸開口部分を樹脂で固め、樹脂包覆部の長さ 4 cm、中空糸有効長 1.0 cm のモジュールを作成した。

このモジュールを用い、中空糸外壁部より圧力 3.80 × 10⁵ 下で水の戸水温度を測定した結果、比較例として用いた上記の結果をしていない多孔質ポリエチレン中空糸を使用し、同じ方法で作成したモジュールに比べ戸水温度の低下は極めて小さかつた。

更に、中空糸を取り出し、戸水温と黄色ブド

ウ状球菌に対する殺菌性の關係を測定し、次の結果を得た。

	戸水温 (°C)	殺菌性 (黄色ブドウ状球菌)
本発明	0	○
	5	○
	10	○
参考例	0	×

比較
これより上例で示した従来の多孔質ポリエチレン中空糸は殺菌性を有しないが、本発明の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が形成した多孔質ポリエチレン中空糸は優れた恒久殺菌性を有しており、水を 10 ℃ 戸温した後でも試料周辺には細菌の生育が認められず、ハローが発生する優れた殺菌性を示すことが判る。